

高等工科院校教学用书

GAODENG GONGKE YUANXIAO JIAOXUE YONGSHU

现代工程塑料

XIANDAI GONGCHENG SULIAO

吴海宏 主编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

高等工科院校教学用书

现代工程塑料

主 编	吴海宏	
副主编	焦明立	黄 明
参 编	王春华	裴海燕
主 审	赵振峰	



机械工业出版社

本书共分六章,系统介绍了塑料材料的结构及其性能,塑料成形基本理论、主要工艺方法及其计算机仿真模拟,全面阐述了常用塑料以及特种塑料的结构、性能、成形工艺及主要用途,反映了现代塑料工程的新技术和新材料的发展。

本书是针对高等工科院校材料科学及材料加工工程类专业编写的教材,也可供从事塑料加工与应用、塑料制品设计、塑料制品加工的管理、工艺设计和模具设计等相关科研工作者和技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

现代工程塑料/吴海宏主编. —北京:机械工业出版社,
2009.8

高等工科院校教学用书

ISBN 978-7-111-27742-2

I. 现… II. 吴… III. 工程塑料-高等学校-教材
IV. TQ322.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 119546 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:王海峰 责任编辑:王海峰

版式设计:张世琴 责任校对:张莉娟

封面设计:王伟光 责任印制:乔宇

北京京丰印刷厂印刷

2009 年 9 月第 1 版·第 1 次印刷

184mm×260mm·11 印张·270 千字

0 001—3 500 册

标准书号: ISBN 978-7-111-27742-2

定价: 20.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

销售服务热线电话:(010) 68326294

购书热线电话:(010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话:(010) 68354423

封面无防伪标均为盗版

前 言

现代工程塑料是材料工业中发展速度最快的领域之一。无论是机械零件或仪器仪表，还是建筑、轻工、包装和交通工具等，塑料制品均以其独特的性能和经济性，以及高效的成形加工得到了广泛应用。

本书以塑料的结构、性能、成形加工、应用为主线，全面系统地介绍了现代工程塑料加工和应用的基本理论、新技术和新材料。本书第1章概述了塑料的发展简史、塑料的分类及组成；第2章介绍了塑料材料不同层次的结构，包括取向结构、液晶结构及共混物的织态结构；第3章介绍塑料材料的性能，包括其性能对时间和温度的依赖性、描述其力学性能的粘弹性模型、屈服和断裂行为以及塑料熔体的流变力学行为；第4章主要介绍了塑料成形加工的基本理论、主要成形工艺方法及其计算机仿真模拟技术；第5章介绍常用塑料的结构、性能、成形工艺及其应用；第6章介绍特种工程塑料及其改性产品。全书吸收、借鉴了国内外工程塑料领域的新技术、新材料，反映了当代工程塑料的发展。

本书第1章、第3章由河南工业大学吴海宏编写；第2章、第4章由中原工学院焦明立、裴海燕编写；第5章由郑州大学黄明编写；第6章由河南工业大学王春华编写。

本书由吴海宏任主编；焦明立、黄明分别任副主编。郑州大学赵振峰教授担任主审。

本书是针对高等工科院校材料科学及材料加工工程类专业编写的教材，也可供从事塑料加工与应用、塑料制品设计、塑料制品加工的管理、工艺设计和模具设计等相关科研工作者和技术人员参考。

由于编者水平有限，时间仓促，经验不足，对书中存在的缺点和错误，恳请读者批评指正。

编 者

常用塑料中英文对照表

简称	英文	中文
ABS	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ASA	Acrylic-Styrene-Acrylonitrile	丙烯酸-苯乙烯-丙烯腈
CA	Cellulose Acetate	纤维素醋酸酯
CAP	Cellulose Acetate Propionate	纤维素醋酸丙酸酯
CB	Cellulose Butyrate	纤维素酪酸酯
CP	Cellulose Propionate	纤维素丙酸酯
EAA	Ethylene Acrylic Acid	乙烯丙烯酸
EAE	Ethylene Acrylic Ester	乙烯丙烯酸酯
ECTFE	Ethylene-Chlorotrifluoroethylene Copolymer	乙烯-氯三氟乙烯共聚物
EMA	Ethylene Methyl Acrylate	乙烯甲基丙烯酸酯
EMAA	Ethylene Methacrylic Acid	乙烯甲基丙烯酸
ENBA	Ethylene N-Butyl Acrylate	乙烯丁基丙烯酸酯
ETFE	Copolymer of Ethylene and Chlorotetrafluoroethylene	乙烯-氯四氟乙烯共聚物
EVA	Ethylene Vinyl Acetate Copolymer	乙烯醋酸乙烯共聚物
EVOH	Ethylene Vinyl Silane	乙烯乙基醇
FEP	Fluorinated Ethylene-Propylene	氟化乙丙烯
HDPE	High Density Polyethylene	高密度聚乙烯
LCP	Liquid Crystal Polyester	液晶聚酯
LDPE	Low Density Polyethylene	低密度聚乙烯
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene	线性低密度聚乙烯
MDPE	Medium Density Polyethylene	中密度聚乙烯
PA	Polyamide	聚酰胺
PBT	Polybutylene Terephthalate	聚对苯二甲酸二丁酯
PC	Polycarbonate	聚碳酸酯
PCT	Polycarbonate Hexandimethanol Terephthalate	聚环己醇二乙酯
PE	Polyethylene	聚乙烯
PEC	Polyethylene-Chlorinated	氯化聚乙烯
PEEK	Polyetheretherketone	聚醚醚酮
PEI	Polyetherimide	聚醚酰亚胺

PES	Polyethersulfone	聚醚砜
PET	Polyethylene Terephthalate	聚对苯二甲酸二乙酯
PMMA	Polymethyl Methacrylic	聚甲基丙烯酸甲酯
PMP	Polymethylpentene	聚甲基戊烯
POM	Polyacetal	聚缩醛
PP	Polypropylene	聚丙烯
PPA	Polyphthalamide	聚酞酸酯; 聚邻苯二甲酰胺
PPE	Polyphenylene Ether	聚苯醚
PPO	Polyphenylene Oxide	聚氧化二甲苯
PPS	Polyphenylene Sulfide	聚硫化苯
PS	Polystyrene	聚苯乙烯
PSF	Polysulfone	聚砜
PTFE	Polytetrafluoroethylene	聚四氟乙烯
PU	Polyurethane	聚氨酯
PVC	Polyvinyl Chloride	聚氯乙烯
PVDC	Polyvinyl Dichloride	聚二氯乙烯
PVDF	Polyvinylidene Fluoride	聚偏氟乙烯
SAN	(AS) Styrene-Acrylonitrile	苯乙烯-丙烯腈
SB	Styrene-Butadiene	苯乙烯-丁二烯
SMA	Styrene Maleic Anhydride	苯乙烯-马来酐
TPE	Thermoplastic Elastomer	热塑性弹性体
TPO	Thermoplastic Polyolefin	热塑性聚烯烃

目 录

前言

常用塑料中英文对照表

第1章 绪论	1
第1节 塑料发展简史	1
第2节 塑料的分类	2
第3节 塑料的组成	4
第2章 高分子的结构	8
第1节 高分子的结构特点	8
第2节 高分子链的近程结构	9
第3节 高分子链的远程结构	12
第4节 高分子的晶态结构	15
第5节 高分子的取向结构	23
第6节 高分子的液晶结构	26
第7节 高分子共混物的织态结构	30
第3章 塑料的力学行为	32
第1节 概述	32
第2节 塑料力学性能的时间依赖性	34
第3节 塑料力学性能的温度依赖性	39
第4节 塑料粘弹性的力学模型	45
第5节 塑料的屈服与断裂	49
第6节 塑料熔体的流变力学行为	53
第4章 塑料的成形	61

第1节 塑料成形的热力学基础	61
第2节 塑料成形的流动分析	71
第3节 塑料的工艺性能	88
第4节 塑料的成形工艺	91
第5节 塑料成形的计算机仿真模拟	102
第5章 常用塑料及其加工	109
第1节 聚烯烃塑料	109
第2节 聚乙烯基塑料	114
第3节 聚苯乙烯类塑料	116
第4节 聚酰胺塑料	120
第5节 聚甲醛塑料	123
第6节 聚碳酸酯	126
第7节 丙烯酸类塑料	128
第8节 酚醛塑料	130
第6章 特种工程塑料	133
第1节 聚砜	133
第2节 聚酰亚胺	139
第3节 聚苯硫醚	144
第4节 聚对羟基苯甲酸苯酯	147
第5节 聚芳醚酮	149
第6节 氟塑料	152
第7节 有机硅树脂	156
第8节 液晶聚合物	158
第9节 导电塑料	164
参考文献	169

第 1 章 绪 论

材料是人类社会赖以生存和发展的基本条件之一，是发展科学技术的物质基础，是现代科学技术发展的三大支柱之一。

塑料是现代工程材料的重要组成部分。塑料以其质轻，比强度高，化学稳定性、电绝缘性能好，减摩、耐磨性好等一系列优良的性能，在工业、农业、交通运输、国防建设等领域发挥着越来越重要的作用。特别是随着塑料生产技术的不断提高，新的塑料产品不断问世，塑料已从过去作为金属、玻璃、陶瓷、纤维等材料的代用品而一跃成为现代生活和尖端工业技术不可缺少的材料。

第 1 节 塑料发展简史

塑料的发展起源于 19 世纪。世界上第一种塑料是硝化纤维，它于 1845 年由德国化学家发明。在 1869 年，美国化学家海厄特利用硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物经热压成形，制成人类历史上第一种人造塑料“赛璐珞”，并于 1872 年在美国纽瓦克建厂生产。随后，在 1897 年，德国科学家克里谢和施皮特勒发明了酪素塑料，它是一种以干酪、豆类中含有的蛋白质为原料制成的塑料。在 19 世纪塑料的发展以天然高分子材料，主要是纤维素的改性和加工为特征。

进入 20 世纪，随着聚合物合成方法及合成理论的发展，塑料品种不断增加。1909 年，被时代周刊称为“塑料之父”的美国化学家贝克兰德用苯酚和甲醛合成了世界上第一种酚醛树脂。而后贝克兰德在酚醛树脂中添加木屑加压机模塑成各种制品，即俗称的“电木”，至今仍大量使用。1918 年奥地利化学家约翰利用尿素与甲醛合成了脲醛树脂，用于制造日用生活品和电器零件。1839 年德国化学家西蒙首次从天然树脂中提取出聚苯乙烯，到 1930 年德国法本公司开始了聚苯乙烯的商业化生产。紧接着，1931 年德国法本公司实现了聚氯乙烯的工业化生产。同年，美国的罗门-哈斯公司开始商业化生产聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃），取代了“赛璐珞”塑料，用作飞机座舱罩和挡风玻璃等。1938 年美国的杜邦公司成功合成聚酰胺（尼龙）塑料，并在 1939 年实现了工业化生产。1933 年，英国卜内门化学工业公司发现乙烯在高压下可聚合生成聚乙烯，经过几年的研究实验，1939 年高压聚乙烯（也称低密度聚乙烯）投入工业化生产。20 世纪 40 年代开始，塑料工业有了快速的发展，聚四氟乙烯、抗冲击性聚苯乙烯、ABS 塑料、尼龙 6、尼龙 610 等都是这个时期主要的塑料品种。1953 年德国科学家齐格勒与意大利科学家纳塔低压合成了聚乙烯和聚丙烯，并于 1955 年由德国赫斯特公司投入工业化生产，至今聚乙烯和聚丙烯仍然是世界上产量和消耗量最大的塑料，他们因发明用于合成的高活性络合催化剂而获得 1963 年诺贝尔化学奖。1953 年，德国法本公司发明了双酚 A 型聚碳酸酯，1958 年实现工业化生产，随后美国通用电气公司和日本帝人公司也相继实现了聚碳酸酯的工业化生产。1956 年，美国杜邦公司研制出热稳定的均聚甲醛，并于 1959 年实现工业化生产。我国于 1958 年研制成功尼龙 1010。

这些塑料的诞生及应用,大大丰富了人们的生活,并给科学技术的发展以巨大的推动。20世纪60年代之后,许多性能优异的工程塑料成功问世。1963年荷兰科学家首次研究成功聚苯硫醚,并于1967年由美国菲利普石油公司实现商业化生产。1964年美国通用电气公司实现了聚苯醚工业化生产,两年之后通用电气公司又生产了改性聚苯醚,它可以代替青铜和黄铜制作各类机械零件,也可代替不锈钢制造医疗器械。1965年由美国联合碳化物公司生产出了耐高温热固性工程塑料聚酰亚胺。20世纪70年代以后,塑料工业实现了大型化、连续化和自动化生产,功能塑料、复合塑料等高性能塑料发展很快,出现了许多新品种,如液晶自增强塑料、电致发光塑料、导电塑料、光敏塑料等。如今,塑料材料已渗透到人类活动的各个方面,在航空、航天、电子、通讯等领域发挥着重要作用。

在20世纪,高分子的理论研究以及塑料材料研究方面不断取得突破性进展,而且一些重要的研究成果被授予诺贝尔奖。其中,德国化学家施陶丁格提出的大分子链理论,也就是高分子是由结构相同的重复单元以共价键连接而成的链状大分子和热固性树脂的交联网状结构理论,奠定了现代高分子理论的发展基础,他本人因该理论获得1953年获诺贝尔化学奖。美国化学家卡罗瑟斯和弗洛里提出的缩聚理论以及高聚物结晶的热力学理论、排除体积理论等为高分子合成和塑料工业的发展奠定了理论基础,弗洛里也因其理论获得了1974年诺贝尔化学奖。法国科学家德让纳在超导、液晶、聚合物及其界面等材料科学方面的理论,为现代功能高分子材料的研究奠定了理论基础,他因此获得了1991年的诺贝尔化学奖。2001年日本科学家白川英树和美国科学家黑格、马克迪尔米德因开发了导电高分子材料获诺贝尔化学奖。这些重大的研究成果不仅对塑料工业起到了重大的推动作用,也极大地丰富了材料科学与工程的基本理论,在材料发展史上占有举足轻重的地位。

20世纪90年代以来,以共轭高分子为代表的新型有机半导体材料引发了一场光电子器件领域的革命,它们已经被广泛用于制备新一代平板显示器、激光器、场效应晶体管等,并在此基础上诞生了一门新兴学科——塑料电子学。这些先进的功能塑料和塑料复合材料的兴起与发展极大地丰富了现代材料家族,为人类社会的发展开辟了无限的想象与实践空间,也为传统材料科学技术的持续发展注入了强大的生机与活力。

第2节 塑料的分类

塑料是最重要的高分子材料之一,其最基本的组成是树脂。树脂是由低分子单体化合物通过共价键结合起来的一种高分子化合物(又称高聚物),可以天然生成,也可以人工合成。如今用于制备塑料的几乎都是人工合成树脂。以树脂为基本组成,加入适当的添加剂,借助成形装备,在一定温度和压力下可塑制成一定形状并在常温下能保持既定形状的有机高分子材料就是塑料。

塑料品种繁多,性能各异,为便于区分和合理应用不同塑料,人们按不同方法对塑料进行分类。

1. 按塑料的物理化学性能分类

塑料按受热时的物理化学行为可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。

(1) 热塑性塑料 指在特定温度下能反复加热软化和冷却硬化的塑料。日常使用的塑料大多属于这个类型,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等都是最常用的热塑性塑料。组成这类

塑料的树脂的分子链往往是线型或仅带有支链, 不含有产生链间化学反应的基团。在加热过程中不会产生交联反应形成链间化学键, 而是具有逐渐变软乃至流动, 冷却变硬的物理变化。利用这种特性, 可对热塑性塑料进行各种成形加工, 如注塑、挤出、吹塑等。

(2) 热固性塑料 指具有加热后固化并且具有不溶解, 不融化特性的塑料。事实上, 热固性塑料配料在第一次加热时可以软化流动, 加热到一定温度时分子链间发生化学反应, 使不同分子链之间交联而成为网状或三维体型结构, 产生固化。固化过程是不可逆的化学变化。若对固化后的树脂重新加热, 由于分子链间交联的化学键的束缚, 原有的单个分子链间不能互相滑移, 故无法熔融, 在溶剂中也不能溶解, 因此热固性塑料只能一次成形。环氧塑料、不饱和聚酯、有机硅、烯丙基酯、呋喃塑料等都属于热固性塑料。

2. 按塑料的用途分类

(1) 通用塑料 凡生产批量大、应用范围广、加工性能好、价格低廉的塑料均可称为通用塑料。主要包括聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛塑料和氨基塑料六大品种, 占塑料总产量的75%以上, 是塑料工业的主体。通用塑料可通过多种工艺方法成形加工, 如注塑、挤出、吹塑、压延等成形工艺或采用压制、传递模塑工艺(用于热固性塑料)。但通用塑料某些重要的使用性能, 特别是力学性能、耐热性能较低, 不适宜用于制备承受较大载荷和在较高温度下工作的塑料结构件。

(2) 工程塑料 指能承受一定的外力, 有良好的力学性能和尺寸稳定性, 在一定温度范围内能保持其优良性能, 用作工程结构件的塑料。工程塑料除具有通用塑料所具有的一般性能外, 还具有机械强度高或耐高温、耐腐蚀、耐辐射等特殊性能, 可替代金属作某些机械构件。常用的工程塑料有聚碳酸酯、尼龙、聚甲醛、聚砒、ABS、聚苯醚、氯化聚醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、超高相对分子质量聚乙烯、环氧树脂、酚醛-环氧树脂和聚氨酯等。

(3) 特种工程塑料 也称为高性能工程塑料。指具有某些特定性能(如耐热、自润滑), 应用于特殊场合的塑料。按聚合物交联与否, 可分为交联型和非交联型特种工程塑料。常用的交联型特种工程塑料主要包括聚三嗪、聚氨基双马来酰胺、交联聚酰亚胺、耐热环氧树脂等。而非交联型特种工程塑料主要有氟塑料、聚苯硫醚、聚砒、聚醚砒、聚芳酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、有机硅等。

3. 按塑料成形方法分类

(1) 模压塑料 供模压成形用的树脂混合料。如一般热固性塑料。

(2) 层压塑料 指浸有树脂的纤维织物、片材经叠合、热压成形制成的塑料。

(3) 注射、挤出和吹塑塑料 指供注射、挤出和吹塑成形使用的树脂混合料, 如大多数热塑性塑料。这类塑料可以是单一树脂组分为基体的树脂混合料, 也可以是多种树脂组分为基体的树脂混合料, 如共混物和聚合物基复合材料。

(4) 浇铸塑料 指能在无压或低压情况下, 注入模具中硬化成一定形状制品的液态树脂混合料。如MC尼龙、浇铸环氧混合液。

(5) 反应注射模塑料 指将液态原材料, 经加压混合注入模腔内, 使其反应固化制得成品所用的液态混合料, 如聚氨酯反应液。

4. 按塑料制品特性分类

(1) 模塑粉 又称塑料粉, 主要由树脂和填料等经混合、滚压、粉碎而得。如酚醛塑料粉、氨基塑料粉等。

(2) 增强塑料 指将合成树脂与各种增强材料(如玻璃纤维、碳纤维、金属纤维等)复合成形制成的,某些力学性能比原树脂有较大提高的一类复合材料。如玻璃纤维增强塑料(即玻璃钢)、碳纤维增强尼龙等。

(3) 泡沫塑料 指以树脂为基体制成的内含无数微孔的塑料。几乎所有塑料都能通过适当的发泡方法制成泡沫塑料。

(4) 薄膜 一般指厚度在 0.25mm 以下的平整而柔软的塑料制品。

5. 按树脂大分子的分布状态分类

(1) 无定形塑料 塑料中大分子链在空间作混乱无序排列。无定形塑料没有明显熔点,软化至熔融流动的温度范围很宽。聚苯乙烯、ABS 塑料、聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯等都是典型的无定形塑料。

(2) 结晶型塑料 塑料中大分子链在一些区域紧密有序排列,形成结晶区。结晶型塑料有比较明确的熔点。结晶型塑料与低分子晶体不同,不可能进行完全的结晶,而有相当一部分保留为非晶态过冷液体,所以结晶型塑料实际为两相结构。只有热塑性塑料才有结晶状态,所有的热固性塑料,由于树脂分子链间相互交联,各分子链间不可能整齐紧密地堆砌成很有序的状态,因此不可能处于结晶状态。聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、聚四氟乙烯等都是典型的结晶型塑料。

第3节 塑料的组成

塑料是以合成树脂为主要成分,再加入改善其性能的各类添加剂制成。

1. 树脂

树脂是塑料中最重要的成分,在塑料中主要起胶结作用,把填料等其他组分胶结为整体,并使塑料获得流动性和可塑性,它决定了塑料的类型和基本性能(如热性能、物理性能、化学性能、力学性能等)。树脂有天然树脂和合成树脂之分。天然树脂是指由自然界中动植物分泌物所得的无定形有机物质,如松香、琥珀、虫胶等。合成树脂是指由简单有机物经化学合成或某些天然产物经化学反应而得到的树脂产物。在塑料生产中,通常都采用合成树脂。

2. 添加剂

为改善塑料的性能而加入的其他组分,主要包括:

(1) 填料 填料又称为填充剂,是塑料中的重要组成成分。其作用主要有两个:一是减少树脂用量,降低塑料成本;二是改善塑料的某些性能,扩大塑料的应用范围。

填充剂的种类按照材质可分为矿物类、有机类和金属类;按照聚集状态分有粒状、粉末状、棒状、板状和纤维状等;按照功能分有增强、耐热、阻燃、导电、耐磨、磁性等。如在聚乙烯、聚氯乙烯等树脂中加入木粉后,既克服了它的脆性,又降低了成本;用玻璃纤维作为塑料的填充剂,能使塑料的力学性能大幅度提高;而用石棉作填充剂则可以提高塑料的耐热性。有的填充剂还可以使塑料获得树脂本身所没有的性能,如导电性、导磁性、导热性等。

大多数填充剂,尤其是无机填料,因与树脂基体结构不同,极性相差很大,所以两者的相容性不好,这会直接影响其改性效果。因此必须对填料进行表面处理,以提高它与树脂的

相容性。对填料最常用的表面处理方法是偶联剂处理。偶联剂是一种使无机材料与有机材料、不同有机材料之间,通过化学和物理作用,使两者相容性提高的一种小分子有机化合物。该化合物含有两类不同特性的化学基团,一类是亲无机基团;另一类是亲有机基团。表面处理时两类基团分别通过化学反应或物理作用,一端与填料表面相结合,另一端与树脂缠结或反应,使表面性质相差悬殊的填料和树脂之间能够很好地相容胶结。另一种途径是采用表面活性剂处理。表面活性剂的分子结构也包括两个组成部分:一是较长的非极性烃基,称为疏水基;另一个是较短的极性基,称为亲水基。由于这种不对称的分子结构,表面活性剂很容易定向排列在物质表面或两相界面上,使表面或界面性质发生显著改变。

(2) 增塑剂 增塑剂是用于降低树脂的熔融温度和流动粘度,改善其成形加工性能,改进塑件的柔韧性的一种添加剂。它是一类能与树脂相溶、不易挥发的高沸点有机化合物。

树脂中加入增塑剂后,增塑剂分子溶入到树脂高分子链之间,增大了树脂大分子链间的距离,削弱了大分子间的相互吸引力和缠结,减小大分子链内旋转阻力,从而增加分子链的柔顺性并使分子链间的相对滑移容易进行,从而改善材料的流动性和柔韧性。如聚氯乙烯树脂中加入邻苯二甲酸二丁酯,可变为像橡胶一样的软塑料。

为了使增塑剂与树脂很好地相溶,应选用与树脂溶解度参数接近的品种。常用的增塑剂有:

1) 苯二甲酸酯类。常用品种包括邻苯二甲酸二丁酯、二辛酯等,这类增塑剂的优点是可使材料保持良好的绝缘性和耐寒性。

2) 磷酸酯类。常用品种有磷酸三甲酚酯、磷酸三酚酯和三辛酯。这类增塑剂的优点是可使材料保持有较好的耐热性,但耐寒性相对较差。这类增塑剂有毒性。

3) 己二酸、壬二酸、癸二酸等的二辛酯。这类增塑剂可以使材料具有较好的耐寒性,但会降低塑料抵抗油类溶剂引起的溶胀、开裂、变形的能力,即耐油性比较低。

目前,环保型增塑剂主要是柠檬酸三丁酯和钛酸酯系列,前者已被美国食品管理局和其他许多国家认可,可以大量使用,但这些产品价格高,在我国使用较少。

在现有塑料品种中,最常采用增塑剂的塑料品种是聚氯乙烯、聚乙酸乙烯、丙烯酸酯类塑料、纤维素塑料,且用量较大。还有一些塑料品种需要加入少量增塑剂。许多塑料品种常常不需要加入增塑剂。

(3) 稳定剂 为了防止或抑制塑料在成形、储存和使用过程中,因受外界因素(如热、光、氧、射线等)作用所引起的性能变化,即所谓“老化”,需要在塑料中添加一些能稳定其化学性质的物质,这些物质称为稳定剂。稳定剂应具有稳定效果好,能耐水、耐油、耐化学药品腐蚀,并与树脂有很好的相溶性,在成形过程中不分解、挥发小、无色。

稳定剂可分为热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂等。

1) 热稳定剂。改善塑料热稳定性,抑制其热降解、热分解的添加剂。由于聚氯乙烯的热稳定性问题特别突出,一般所述的热稳定剂多是指对聚氯乙烯塑料的专用热稳定剂。另一热稳定性较差的塑料是聚甲醛,这种塑料主要采用对树脂端基的封闭处理来提高其热稳定性。其他塑料在合理的加工温度范围内都具有较好的热稳定性。

聚氯乙烯中加入的热稳定剂主要有铅盐类热稳定剂、金属皂类热稳定剂和有机锡化合物热稳定剂。第一类热稳定剂主要是结合有“盐基”(Pb)的无机和有机酸铅盐,这类稳定剂具有优良的耐热性、耐候性和电绝缘性,成本低,但透明性差,有一定毒性,用量一般不超

过5%。随着环境保护以及人类健康要求的日益提高,许多国家已经禁止使用铅盐类热稳定剂。第二类是由脂肪酸根与金属离子组成的一类化合物,其性能与酸根及金属离子的种类有关,用量通常不超过3%。铅盐类热稳定剂和金属皂类热稳定剂都是HCl的接受体,可有效地捕捉HCl,并与之反应形成稳定的化合物。第三类热稳定剂可与聚氯乙烯分子中的不稳定氯原子形成配位体,而且在配位体中有机锡的羧酸酯基与不稳定的氯原子置换,稳定性高、透明性好、耐热性优异,但价格较高。有机锡类热稳定剂可以与聚氯乙烯中不稳定的氯原子配位结合,使之形成稳定的络合物。

2) 光稳定剂。又称抗紫外线剂,加入到塑料中改善塑料的耐日光性,降低日光中紫外线对塑料的老化作用。按照光稳定剂的保护作用,主要有光屏蔽剂、紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂等。光屏蔽剂主要是 TiO_2 、 ZnO 等无机颜料、无机填料和炭黑等,通过吸收或反射紫外光,使塑料免受其损害。紫外线吸收剂主要是水杨酸脂类、二苯甲酮类和苯并三唑类等,这些光稳定剂可以强烈吸收紫外光,使光能以热能形式放出,大大减小对材料的损害。受阻胺是一类具有空间阻碍的有机胺类化合物,主要有哌啶衍生物、咪唑酮衍生物和氮杂环烷酮衍生物等系列。受阻胺光稳定剂是通过捕获自由基、分解氢过氧化物和传递激发态分子的能量等多种途径来抑制光氧降解反应,对塑料的光稳定化作用是其他紫外线稳定剂的2~4倍。它的光稳定效果不随制品的厚度的减小而改变,特别适用于纤维、薄膜和薄带等制品。

3) 抗氧化剂。能抑制或延缓塑料在制造、加工、应用和贮存中氧化降解的物质统称为抗氧化剂。其种类繁多。按化学结构可分为酚类、胺类、含磷化合物、含硫化合物和有机金属盐等五大类。根据其作用机理,酚类和胺类为主抗氧剂,主要作用是捕获氧化降解中产生的活泼自由基,从而中断链式降解反应,达到抗氧化目的。含磷和硫的化合物为辅抗氧剂,主要作用是将氧化降解的中间产物分解为非自由基产物。主、辅抗氧剂并用,通过相互的协同效应达到最佳的抗氧化效果。近年来出现了大相对分子质量(500~1000)抗氧剂,分子内除含有抗氧基团外,还有庞大的辅助基团,借助增大相对分子质量来提高抗氧持久性。此外,还有反应型抗氧剂,能在塑料制造和加工过程与合成树脂组分发生化学反应,又称为永久性抗氧剂。

(4) 抗静电剂 又称为静电消除剂,混入塑料中或涂覆于塑料制品表面,能降低表面电阻,适度赋予导电性,从而消除或防止静电荷积累所产生的危害的添加剂。

抗静电剂大多属离子型和非离子型表面活性剂。常用的极性基团(即亲水基)有:羧酸、磺酸、硫酸、磷酸的阴离子,胺盐、季铵盐的阳离子,以及—OH、—O—等基团;常用的非极性基团(即亲油基或疏水基)有:烷基、烷芳基等。抗静电剂通过增加塑料制品表面吸湿性,形成单分子导电膜层;增加制品表面的离子浓度,提高导电性;增大摩擦体之间的介电性;增加制品表面平滑性,减小摩擦因数从而降低摩擦时产生的电荷数量几种途径提高塑料的抗静电性能。

(5) 阻燃剂 阻燃剂是一类能阻止塑料引燃或抑制火焰传播的添加剂。它通过吸热作用、覆盖作用、抑制链反应、不燃气体的窒息作用等提高塑料的阻燃性。根据使用方法不同,阻燃剂可分为添加型和反应型两大类。添加型阻燃剂主要包括磷酸酯、卤代烃及氧化锑等,它们在塑料配制、加工过程中掺合于塑料里面,使用方便。反应型阻燃剂主要包括含磷多元醇及卤代酸酐等,在塑料制备过程中作为反应组分之一参与合成反应成为树脂分子链的

组成部分。这种阻燃剂只用于热固性塑料。

(6) 润滑剂 在塑料加工中,能降低塑料成形过程中的摩擦,改善塑料加工性能,提高加工效率的添加剂。其作用分为两类:一类是降低熔融前在塑料粒子之间以及熔融后在塑料熔体与加工设备金属表面之间的摩擦与粘附,称为外润滑作用。如熔体与注塑机、挤出机螺杆或与料筒间的摩擦、制品表面与模具型腔之间的摩擦等。另外一类是降低塑料大分子之间的摩擦,称为内润滑作用。润滑剂的碳链越短,极性越强,其内润滑作用越大。多数润滑剂兼有内、外润滑剂的双重功能。

常用的润滑剂主要有脂肪酸及其酯类、脂肪酸酰胺类、金属皂类、烃类和硅有机化合物等五类。

(7) 着色剂 为使塑件获得各种所需色彩的添加剂称为着色剂。其主要作用是美化产品,使制品色彩鲜艳,提高制品的商品价值;赋予制品某些特殊功能,如作为辨识标志、起隐蔽伪装作用,或改善制品的光学性能、耐候性等。着色剂品种很多,按其溶解性能分为两类:颜料和染料,其中颜料有有机颜料和无机颜料两类。

着色剂应与树脂有很好的相溶性,不与塑料中其他成分起化学反应,着色力强,成形过程中不因温度、压力变化而分解变色,且在塑件长期使用过程中能够保持稳定。

1) 颜料。颜料是不能溶解的着色剂,无论在水中或油中,或在其他溶剂中,都很难使其溶解,因此只能以细粉状均匀掺混到塑料中。颜料可以是有机化合物,也可以是无机化合物,是塑料中加入的主要着色剂。无机颜料的耐热性、耐候性、耐溶剂性比有机颜料好,价格也较低,但色彩及在塑料中的分散性不及有机颜料。

2) 染料。可以在水、油或有机溶剂中溶解的着色剂称为染料。染料一般都是有机化合物。染料色泽鲜艳,色谱齐全,但耐热性、耐候性、耐溶剂性比较差,在塑料加工温度下或较高的温度使用过程中易分解变色,在制品使用过程中易渗析、迁移,造成串色或对其他接触物的污染。染料是纤维、织物等纺织品的主要着色剂,在塑料中应用较少,主要用在光学塑料制品中,可以使透明塑料保持较好的透光性。

(8) 固化剂 固化剂又称硬化剂、交联剂。成形热固性塑料时,线型高分子结构的合成树脂通过交联反应转变成体型高分子结构。添加固化剂的目的是促进交联反应。每类热固性塑料均采用与其他热固性塑料所不同的专用固化剂。环氧树脂常用的固化剂是乙二胺和三乙醇胺。

第2章 高分子的结构

塑料是高分子材料中最重要的组成部分，本章通过对高分子材料结构的系统介绍，使读者全面理解塑料高分子的结构特点，为理解塑料高分子的结构与性能之间的内在联系，合理选择和应用塑料、正确制定其成形工艺、改性处理工艺、控制塑料制品质量奠定良好的理论基础。

第1节 高分子的结构特点

材料的结构是指其组成原子或分子在空间的几何排列。分子中的原子或基团之间的几何排列称为分子内结构，对于高分子称为高分子链的结构。分子之间的几何排列称为分子间结构或聚集态结构，对于高分子即称为高分子的聚集态结构。高分子材料的结构非常复杂，与低分子物质相比主要有如下几个特点：

(1) 相对分子质量高 高分子由数目很大 ($10^3 \sim 10^5$ 数量级) 的小分子结构单元所组成，相对分子质量很高。

(2) 链状结构 组成高分子的结构单元可以是一种 (均聚物)，也可以是几种 (共聚物)，它们以共价键连接成为线型、支化型、网状型等形状不同的大分子链状结构。

(3) 结构不均一性 即使是在相同条件下得到的反应产物，各个分子的相对分子质量、单体单元的键合顺序、空间构型的规整度、支化度、交联度以及共聚物的组成及序列结构等都存在一定差异，具有结构不均一性。

(4) 相对分子质量及分子尺寸的多分散性 受加工条件影响，所有合成高分子的相对分子质量都不均一，存在着不同程度的相对分子质量多分散性。此外，一般高分子主链的单键都可以发生内旋转，使大分子在空间产生无数排列 (构象)。因此，即使相对分子质量相同的分子链，由于构象不同，其分子链长度也不相同，其尺寸也具有多分散性。

(5) 多层次结构 高分子的结构包括链结构单元的近程结构、远程结构、链之间的聚集态结构、织态结构等多个层次，使高分子链的运动模式多样化，导致高分子加工过程中发生多重转变并赋予其不同的物理性能。

(6) 无气态 物质按其分子运动的形式和力学特征可分为气态、液态、固态三种聚集形态。低分子化合物三种聚集形态都存在，而高分子化合物由于相对分子质量大，分子链之间的作用力比低分子间作用力大许多，使高分子汽化所需要的能量超过了破坏分子中共价键所需的能量，未等达到汽化就先行裂解，所以高分子化合物只存在固态和液态，不存在气态这种聚集形态。

综合而言，高分子的结构由链结构和聚集态结构两个层次组成。链结构是指单个分子的结构和形态，主要研究单个分子链中原子或基团的几何排列情况，可从近程结构和远程结构两个层次描述。近程结构包括构造与构型。构造是指链中原子的种类和排列，取代基和端基的种类，单体单元的排列顺序，支链的类型等。构型是指某一原子的取代

基在空间的排列。近程结构表征高分子结构单元的化学结构和立体化学结构,又称为一级结构。远程结构包括分子的大小与形态,链的柔顺性及其空间构象,这些结构形态随条件和环境的变化而变化,又称为高分子的二级结构。聚集态结构是指高分子链通过范德华力或氢键的作用,聚集成一定空间排列状态的高分子结构,包括晶态结构,非晶态结构,取向态结构,液晶态结构以及织态结构等,主要描述高分子聚集体中的分子之间的堆砌状态,又称三级结构。

高分子的二级结构和三级结构如图 2-1 所示。

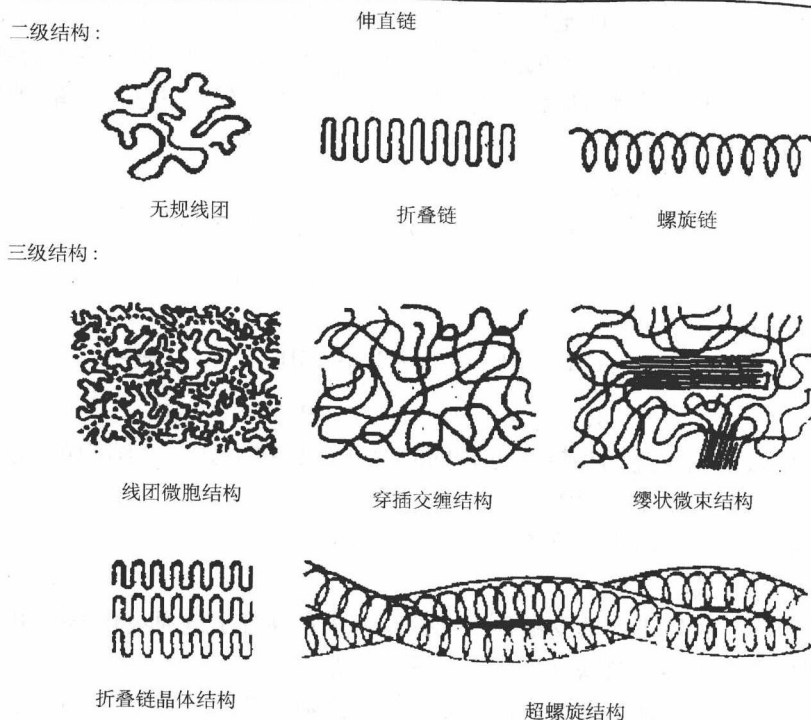


图 2-1 高分子的二级和三级结构示意图

第2节 高分子链的近程结构

一、高分子链的化学组成

1922 年,德国化学家施陶丁格提出了高分子链的概念,即高分子是由成千上万个分子单体通过聚合反应连接成的链状分子,链中重复结构单元的数目称为聚合度。

根据其化学组成,高分子链有碳链高分子、杂链高分子和元素高分子三类。

1. 碳链高分子

全部由碳原子以共价键相连接,即 —C—C—C— ,它们大多由加聚反应制得,如常见的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。

2. 杂链高分子

主链由两种或两种以上的原子如氧、氮、硫、碳等以共价键相连接,即 —C—C—O—C—C— , —C—C—N—N— , —C—C—S—C—C— , —C—C—P—C—C— ,多由缩聚反应或

开环聚合而制得，如聚酰胺、酚醛树脂、聚甲醛、聚砒等。

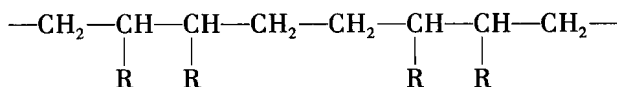
3. 元素高分子

主链中含有硅、磷、锗、铝、钛、砷、锑等元素，即 $-\text{Si}-\text{O}-$ ， $-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-$ 等，主链不含碳原子，而是由上述元素和氧组成的分子链，如有机硅橡胶。这类材料通常都具有无机物的热稳定性及有机物的弹性和塑性。

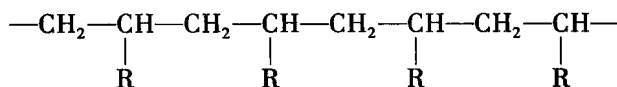
二、键接结构

键接结构是指结构单元在分子链中的连接方式，是影响材料性能的重要因素之一。在缩聚和开环聚合中，结构单元的键接方式一般都是明确的，但在加聚过程中，单体的键接方式有所不同。键接方式不同，生成的分子链的结构就有显著不同，反映在聚合物的性能上也存在显著差异。如果把分子链有取代基的一端视为“头”，有亚甲基的一端视为“尾”，则结构单元的键接方式主要有：

(1) 头-头（尾-尾）相接



(2) 头-尾相接



(3) 无规键接 指上述两种键接方式同时存在的键接方式。由结构单元间连接方式不同所产生的异构体称为顺序异构体。

大多数的烯烃类塑料以头-尾相接为主，如聚氯乙烯。

三、支化与交联

高分子链上带有长短不一的支链称为支链高分子；高分子链通过化学键相互连接而形成的三维空间网形大分子称为交联高分子，如图 2-2 所示。

支化程度用支化度表征，即单位体积内的支化点数或两个相邻支化点间的平均相对分子质量。交联度可用单位体积内交联点的数目或两个相邻交联点之间平均相对分子质量 M_c 来表示。交联度越大，平均相对分子质量越小。一般说来，支化对于塑料的使用性能有重要影响。支化程度越高，支链结构越复杂，则影响越大。

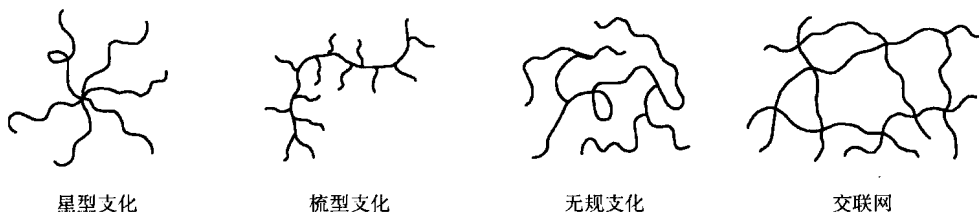


图 2-2 高分子支化与交联结构示意图

以聚乙烯为例，低密度聚乙烯（LDPE），由于支化破坏了分子的规整性，使其结晶度大大降低；而高密度聚乙烯（HDPE）是线型分子，易于结晶，故其密度、熔点、结晶度和硬度都高于前者。再如对聚乙烯进行交联，使聚乙烯分子从二维结构变为三维网状结构，可